Ueber

Tri-Azoessigsäure und ihre Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Hohen philosophischen Fakultät
der Kgl. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt von

Hans Lang
aus Augsburg.

Augsburg.
Druck von Ph. J. Pfeiffer.
1889.

Ueber

Tri-Azoessigsäure und ihre Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Hohen philosophischen Fakultät
der Kgl. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt von

Hans Lang
aus Augsburg.

Augsburg.
Druck von Ph. J. Pfeiffer.
1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0021

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

A. Einleitung.

Diazoverbindungen, welche mittelst salpetriger Säure aus fetten Amidokörpern entstehen, waren bis in die jüngste Zeit nicht bekannt. Erst Curtius hat solche Körper dargestellt und eingehend studiert.

Lässt man auf Amidosäuren der Methanreihe salpetrigsaures Gas einwirken, so erhält man Oxysäuren, ähnlich wie in der Klasse der Benzolderivate aus Anilin Phenol entsteht

$$RNH_2 + NO_2H = ROH + N_2 + H_2O.$$

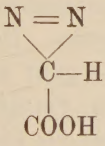
Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Aether der fetten Amidosäuren jedoch können in den letzteren zwei Wasserstoffatome durch zwei Stickstoffatome ersetzt werden und man gelangt zu Verbindungen, welche den aromatischen Diazo- und Azokörpern sehr nahe verwandt sind, z. B.

$$HCl \,.\, NH_2CH_2CO_2C_2H_5 + HNO_2 =$$
$$N_2 : CHCO_2C_2H_5 + 2H_2O + HCl.$$

Diazoessigsäureäthyläther.

Diese Entstehungsweise der Aether der Diazoverbindungen aus Amidosäureäthern ist eine ganz allgemeine: Glycin, Leucin, Amidomalonsäure zeigen auf die eben beschriebene Weise behandelt, ganz analoges Verhalten.

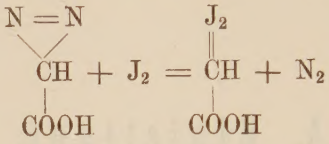
Die Konstitution der Diazoessigsäure im Diazoessigäther wird durch die Formel



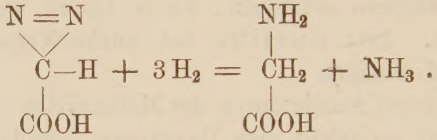
ausgedrückt. Bewiesen ist die Konstitution durch die Entstehung der Diazoverbindung aus dem Nitrit des Amidoessigsäureäthers durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser:

$$NOOH\ NH_2CH_2CO_2C_2H_5 = N_2 : CHCO_2C_2H_5 + 2H_2O$$

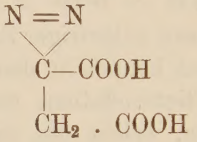
ferner dadurch, dass die beiden Stickstoffatome durch Jod vertreten werden können unter Bildung von Dijodessigsäure



und schliesslich dadurch, dass Diazoessigsäure durch nascierenden Wasserstoff wieder zu Glycocoll und Ammoniak reduziert wird[1]).



Ebenso wird die Diazobernsteinsäure, deren Konstitution in der Formel



ihren Ausdruck findet, durch Jod in Dijodsuccinaminsäure und durch nascierenden Wasserstoff in Asparaginsäure und Ammoniak verwandelt.

Hieraus ist ersichtlich, dass die fetten Diazosäuren durch die Atomgruppe charakterisiert sind. Beide Stickstoffatome sind mit demselben Kohlenstoffatom verbunden, eine Thatsache, auf welche die grosse Beständigkeit dieser Klasse von Verbindungen wohl zurückzuführen ist.

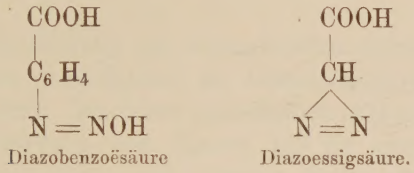
Die Diazokörper der aromatischen Reihe haben viele Aehnlichkeiten mit denen der Fettreihe. Der Bildung von Oxybenzoësäure aus Diazobenzoësäure ist ganz analog die von Glycolsäure aus Diazoessigsäure. Aehnlich, wie das aus seinen Verbindungen abgeschiedene Diazobenzol oder die Diazobenzoësäure compliciert zusammengesetzte Azinverbindungen bildet[2]), gibt auch Diazo-

[1]) Curtius, Habilitationsschrift p. 4.

[2]) Habilitationsschr. von Curtius p. 92 u. B. d. d. ch. G. XVIII. 1302.

essigäther bei längerem Erhitzen bis nahe auf seinen Siedepunkt einen Teil seines Stickstoffs ab und liefert Azinbernsteinsäureester $C_4 H_8 N_2 O_8$ (R_4).

In ihrer Konstitution sind die aromatischen Diazokörper jedoch von den fetten vollkommen verschieden, denn sie enthalten nicht wie letztere zwei mit demselben Kohlenstoffatom verbundene Stickstoffatome.



Diazobenzoësäure Diazoessigsäure.

Die Ester der Diazofettsäuren sind gegen Alkalien ziemlich beständig, sie zeigen noch Eigenschaften einer schwachen Säure, denn es kann, wenn auch schwierig, das Wasserstoffatom der Methingruppe durch Alkali- und Schwermetalle[1]) ersetzt werden.

Die freie Säure jedoch aus den Lösungen ihrer Salze abzuscheiden, gelingt nicht, da ganz verdünnte Mineralsäuren schon, wie auch schwache organische Säuren den Zerfall der Diazoverbindung unter Entwicklung sämtlichen Stickstoffs herbeiführen $N_2 : CH\ CO_2\ C_2 H_5 + HCl = CH_2\ Cl\ COOC_2 H_5 + N_2$. Sogar Kohlensäure ist zu dieser Reaktion befähigt.

Während die normalen Alkalisalze der Diazoessigsäure $CH\ N_2\ COO\ M$ in verdünnter alkalischer Lösung vollkommen beständig sind, wirkt concentrierte heisse Kalilauge wesentlich anders auf Diazoessigäther ein. Es entsteht das Kalisalz einer neuen Diazosäure, welch' letztere aus demselben leicht dargestellt werden kann und welche von den bis jetzt beschriebenen fetten Diazoverbindungen bedeutende Abweichungen zeigt.

Die Lösung dieses neuen Salzes in Wasser zersetzt sich nämlich auf Zusatz von Mineralsäuren nicht mehr unter Stickstoffentwicklung, sondern scheidet eine neue Diazofettsäure in herrlich goldglänzenden Blättchen ab[2]).

Die nähere Untersuchung dieser Säure gewann erhöhtes Interesse, als es Curtius gelang durch Digeriren mit verdünn-

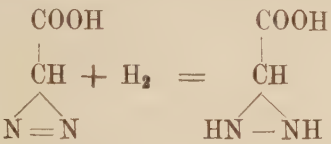
[1]) B. d. d. ch. G. XVII. 950.
[2]) B. d. d. ch. G. XX.

ten Mineralsäuren die Salze des bis dahin unbekannten Diamids $\begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix}$ aus dieser Verbindung abzuscheiden.

Im Mai 1887 veranlasste mich daher Herr Dr. Curtius, diese Säure und ihre Derivate näher zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den folgenden Blättern enthalten.

B. Theoretischer Teil.

Durch die Einwirkung von concentriertem Aetzkali auf Diazoessigäther werden dem Molekül der Diazoessigsäure keine neuen Elemente zugeführt. Nachdem sich nämlich herausgestellt hatte, dass durch Einwirkung von Säuren auf die neue Verbindung Hydrazin entstand, hätte man erwarten dürfen, dass das Aetzkali einen Teil des Diazoessigäthers unter Wasserstoffbildung zerstöre und dass dieser Wasserstoff sich an den Stickstoff der Diazogruppe (N_2) anlagere, dadurch der Bildung des Hydrazins etwa im Sinne der Gleichung:



entgegenkommend. Dies ist aber nicht der Fall. Analysiert man die Salze der neuen Säure (die Säure selbst enthält Krystallwasser), so ergibt sich, dass das Kali, Natron oder Silbersalz genau der einfachsten Zusammensetzung CHN_2COOR entspricht. Es ist also kein Wasserstoff angelagert worden. Ebenso ergibt die Analyse der Säure entweder die einfachste Zusammensetzung $CHN_2COOH + H_2O$ oder $3\,CHN_2COOH + 2\,H_2O$, je nachdem man sie aus einer kaltgesättigten concentrierten Natronsalzlösung in kleinen, orangerothen, harten Krystallen ausfällt oder aus kochendem Wasser in goldgelben glänzenden Blättern umkrystallisiert. Das Krystallwasser kann man nicht gesondert bestimmen, da die Substanz schon beim Erwärmen auf 60° allmählich ausser Wasser Kohlensäure verliert. Krystallisiert man die Säure aus Alkohol um, so zeigt die Analyse der nun in feinen Nädelchen ausgeschiedenen Substanz, dass dieselbe ihr Molekül Krystallwasser noch enthält. Man würde annehmen, dass dieses Molekül Wasser Constitutionswasser und

nicht Krystallwasser sei, wenn nicht die Analysen der sämmtlichen Salze, der Aether und des Amids der Säure ergeben hätten, dass diese Derivate das Molekül Wasser nicht besitzen.

Das wichtigste Moment, um einen Einblick in die Konstitution dieser Säure, welche sich also zunächst als mit Diazoessigsäure isomer erwiesen hatte, zu gewinnen, bildete die Bestimmung ihrer Molekulargrösse. Im Schmelzröhrchen sublimiren ihre Aether unzersetzt von einer Stelle zur andern. Aber zahlreiche Versuche im Diphenylamin- oder Schwefelbade einen dieser Aether zu vergasen (nach Victor Meyers Methode), endigten jedesmal unter völliger Zersetzung der Substanz. Diese Körper im Vacuum nach Hofmanns Methode zu verflüchtigen, erschien bei ihrem erst gegen 300° liegenden Siedepunkte unthunlich. Aber nach Raoult's schönem Verfahren, dessen vielfach bezweifelte Sicherheit in der allerletzten Zeit durch zahlreiches Erproben von den verschiedensten Chemikern bestätigt worden ist, gelang es durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung zu finden, dass dem neuen Diazoessigäther und somit auch der zugehörigen Säure, das dreifache Molekül zukommt.

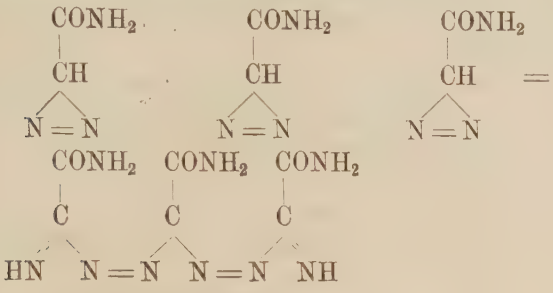
Hierdurch war die Zusammensetzung dieser Säure, der Formel $(CHN_2COOH)_3$ entsprechend, als Tri-Azoessigsäure festgestellt. Sie ist also eine Tricarbonsäure $C_3H_3N_6\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right.$, welche mit drei und zwei Molekülen Wasser krystallisiert.

In welcher Weise können sich die drei Moleküle Diazoessigsäure vereinigen?

Curtius[1]) hat durch Einwirkung von concentriertem wässrigem Ammoniak auf Diazoessigäther ein Amid der Diazoessigsäure dargestellt, welches bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung ergibt, wie das von demselben gänzlich verschiedene Diazoacetamid CHN_2CONH_2. Curtius bewies, dass diese Verbindung, welche er Pseudo-Diazoacetamid nannte, das dreifache Molekül des gewöhnlichen Diazoacetamids besitzt, indem dasselbe zwei Imidwasserstoffe enthält, welche durch Schwermetalle und auch Ammonium in Gestalt wohlcharacterisierter Salze vertreten

[1]) Habilitationsschrift p. 108.

werden können. Diesem Körper wurde daher die folgende Bildungsweise und Konstitution zugelegt:



Pseudo-Diazoacetamid.

Zunächst schien es nun geboten festzustellen, ob nicht dieses Pseudo-Diazoacetamid das der Tri-Azoessigsäure zugehörige Amid sei. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Tri-Azoessigäther und durch direktes Erhitzen von gewöhnlichem Diazoessigäther mit Ammoniak wurde das Amid der Tri-Azoessigsäure dargestellt. Die nach beiden Methoden erhaltenen Körper waren identisch, sie gaben durch Verseifen mit Alkali und Ansäuern Tri-Azoessigsäure, aber die Substanz war total verschieden von Pseudo-Diazoacetamid; letzteres verpufft bei 132°, ersteres ist bei 250° noch unverändert. Pseudo-Diazoacetamid bildet ein microkrystallines, hochgelbes Pulver, das sich in wässrigem Ammoniak unter Bildung des schön krystallisierenden Ammonsalzes $(CHN_2\,CONH_2)_3\,2\,NH_3$ leicht auflöst; Tri-Azoacetamid dagegen ist ebensowenig im Stande Ammonium oder Silber aufzunehmen, wie die zugehörige Säure selbst oder deren Salze. Selbst wenn man Tri-Azoessigsaures Ammon im zugeschmolzenen Rohr mit Ammoniak auf 100° erhitzt, krystallisiert das unveränderte Salz wieder aus.

Es existieren also drei iso- resp. polymere Diazoacetamide.

1) Diazoacetamid $CHN_2\,CONH_2$, grosse gelbe Prismen aus Wasser oder Alkohol. Schmelzpunkt 112°. Gibt mit verdünnten Säuren Glycolamid und Stickstoff, mit Jod Dijodacetamid.
2) Pseudo-Diazoacetamid oder besser Pseudo-Tri-Azoacetamid $(CHN_2\,CONH_2)_3$ hochgelbes, schwer lösliches Krystallpulver, verpufft bei 132°. Enthält zwei Wasserstoffatome, welche durch Metall vertreten werden können und besitzt

dadurch den Character einer starken Säure. Der Stickstoff kann nicht durch Jod ersetzt werden. Bildet mit verdünnten Säuren Hydrazin. Gibt mit salpetriger Säure Carminfärbung.

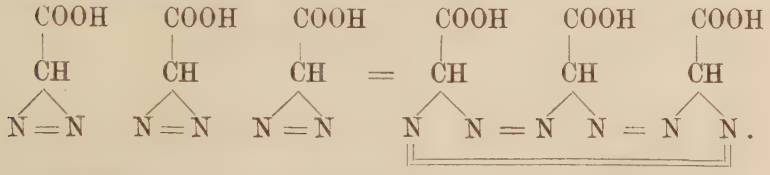
3) Tri-Azoacetamid $(CHN_2\,CONH_2)_3$ blättrige mattgelbe Krystalle, welche bei 250° noch nicht schmelzen. Enthält keine Wasserstoffatome, welche durch Metall vertreten werden können. Reagiert neutral. Der Stickstoff kann nicht durch Jod vertreten werden. Bildet mit verdünnten Säuren Hydrazin, gibt mit salpetriger Säure Carminfärbung.

Tri-Azoacetamid und Pseudo-Tri-Azoacetamid sind also isomer, beide sind polymer mit Diazoacetamid. Tri-Azoacetamid und dessen Pseudoverbindung besitzen, trotzdem dass die eine ein neutraler indifferenter Körper, die andere eine starke Säure ist, doch einen gewissen einheitlichen Charakter. Beide können Hydrazin bilden, beide färben sich mit salpetriger Säure rot und reduzieren langsam Fehling's Lösung, welche sie zunächst smaragdgrün färben. Der Stickstoff kann in beiden nicht mehr durch Jod ersetzt werden.

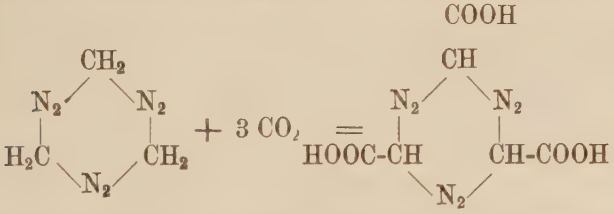
Leider gelang es nicht Pseudo-Tri-Azoacetamid noch einmal in grösserer Menge zu erhalten. Nur bei anhaltender strenger Winterkälte kann man diesen Körper — Curtius hat seinerzeit etwa 5 gr. rein gewonnen — darstellen. Ob diese Verbindung durch Verseifen mit Alkalien nicht schliesslich auch Tri-Azoessigsäure auftreten lässt, hat noch nicht entschieden werden können. Dasselbe bildet mit Säuren Hydrazin. Sehr wahrscheinlich ist daher die Angabe von Curtius, dass das dabei entweichende Gas Stickstoff ist, irrtümlich. Dasselbe dürfte sich bei nochmaliger Untersuchung als Kohlensäure erweisen, Kohlensäure entsteht jedenfalls mit dabei und der Stickstoff der Verbindung wird ebensowenig durch Säuren als solcher eliminirt werden können, wie in der Tri-Azoessigsäure.

Eine Vereinigung von drei Molekülen Diazoessigsäure zu Tri-Azoessigsäure ohne Austritt oder Eintritt von Wasserstoff, welch letzteres beides die Analyse verneint, kann, wie Curtius schon für das Pseudo-Tri-Azoacetamid nachgewiesen hat, einzig und allein unter Annahme einer Verschiebung des Stickstoffs der Diazogruppen gedeutet werden. Die Diazogruppe $(N_2)''$ löst auf einer der beiden Affinitäten, mit welchen sie an das-

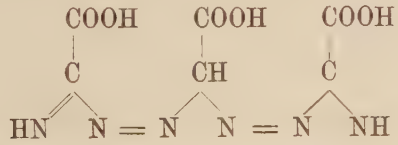
selbe Kohlenstoffatom gekettet ist, von letzterem los und verbindet sich mit dem Methankohlenstoffatom eines zweiten Moleküls Diazoessigsäure, an welchem der Stickstoff dieselbe Lockerung einer Affinität bereits erfahren hat. Da die neue Verbindung aus drei Molekülen der ursprünglichen Substanz besteht, erhält diese Verschiebung mit dem 3. Molekül Diazoessigsäure ihren Abschluss und die Stickstoffgruppe des 3. Moleküls vereinigt sich mit ihrer frei gewordenen Affinität mit dem Kohlenstoffatom des ersten Moleküls Diazoessigsäure. Diesen Vorgang veranschaulicht folgendes Schema



Die Tri-Azoessigsäure bildet also unter Zugrundelegung dieser Hypothese die Tricarbonsäure eines neungliedrigen Ringes, gebildet aus drei Methylengruppen und drei Stickstoffdoppelatomen.



Die dem Pseudo-Tri-Azoacetamid zu Grunde liegende Säure, welche nach Curtius[1]) die Formel

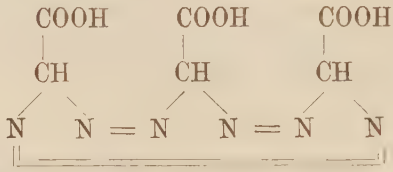


besitzt, in welcher die beiden durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome der Imidogruppen zum Ausdrucke kommen, würde demnach die Tricarbonsäure einer mit dem der Tri-Azoessigsäure zu Grunde liegenden Ringe isomeren, offenen neungliederigen Kette $HN = CH - N_2 - CH_2 - N_2 - CH = NH$ repräsentieren.

[1]) Curtius, Habilitationsschrift pag. 112.

Dass die Gruppe N_2 in den Diazofettsäuren sich wirklich sehr leicht einseitig von ihrem Kohlenstoffatom loslösen kann, überhaupt grosse Beweglichkeit besitzt, geht schon aus der Bildung von Azinbernsteinsäureäther aus erhitztem Diazoessigäther[1]) hervor.

Nach der für die Tri-Azoessigsäure postulierten Konstitutionsformel



befinden sich innerhalb des Moleküles dieser Säure 3 Gruppen $(N_2)''$ nicht mehr mit je einem, sondern mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden. Dass in der That noch doppelt gebundener Stickstoff vorliegt, geht aus den stark färbenden Eigenschaften dieser Säure und ihrer Derivate hervor. Dieselben sind tief goldgelb bis morgenrot gefärbt; das Oxydationsprodukt aus Tri-Azoessigsäure mittelst salpetriger Säure besitzt sogar herrliche Carminfärbung mit einem Stich ins Blaue. Wir haben also in einem Körper obiger Konstitution eine ächte feste Azoverbindung im Sinne der aromatischen Azokörper vor uns. Das Stickstoffdoppelatom ist mit verschiedenen Kohlenstoffatomen verkettet. Und wirklich vermag der Stickstoff der Tri-Azoessigsäure ebensowenig wie die doppelt gebundene Stickstoffgruppe des Azobenzols nicht mehr in Gasform auszutreten, während Diazoessigsäure ihren Stickstoff unter dem Einfluss der verschiedensten Reagentien als solchen ausgibt. Entweder tritt derselbe, wie Curtius und Jay gezeigt haben, quantitativ als Hydrazin aus

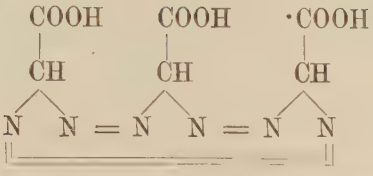
$$\begin{pmatrix} N \\ \| \\ N \end{pmatrix}'' + H_4 = \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix},$$

oder das Molekül der Säure wird unter Bildung eines Körpers $C_3 N_6 H_6$, eines isomeren des Cyanamids in der Weise gesprengt, dass Stickstoff mit Kohlenstoff verbunden bleibt.

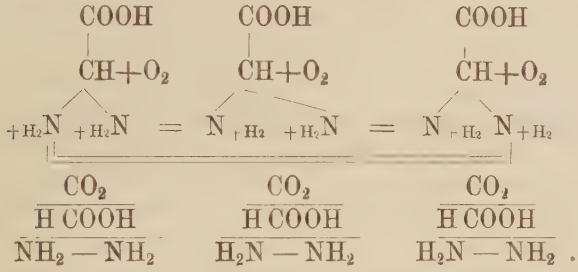
---

[1]) Curtius, Habilitationsschrift pag. 12.

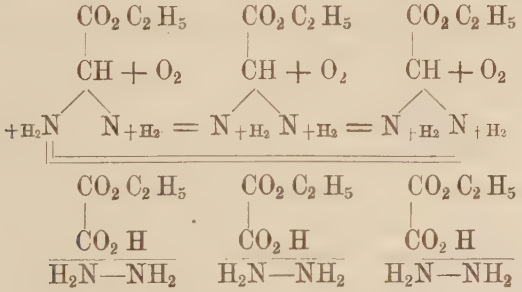
Mit der Formel



steht der von Curtius und Jay nachgewiesene Zerfall der Tri-Azoessigsäure durch Kochen mit Säuren unter Aufnahme von Wasser in Hydrazin-Ameisensäure und Kohlensäure im vollsten Einklang



Der Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure geht diejenige von Oxalsäure voraus. Ich habe nachgewiesen, dass Tri-Azoessigäther glatt in Oxaläther und Hydrazin zerfällt.



In der für die Tri-Azoessigsäure aufgestellten Constitutionsformel ist ein 9gliederiger Ring, gebildet aus 3 Methin- und 3 Diazogruppen, enthalten. Man kann sagen, dass es wenig der Natur eines Ringes entspricht, dass derselbe schon durch die Einwirkung verdünnter Säuren vollständig aufgelöst werden kann. Wir kennen aber bis jetzt wohl kein ähnliches geschlossenes Gebilde, welches wir unmittelbar damit vergleichen könnten.

Die Gruppen $(N_2)''$ können wir gewissermassen als ein Glied, nicht als doppeltes Glied dieses Ringes betrachten. Hierdurch wird die Aehnlichkeit mit bekannten 6gliederigen Ringen noch grösser und in einem solchen hätten wir umsomehr Stabilität erwarten dürfen. Durch Alkalien wird der Kern der Tri-Azoessigsäure, nachdem die Carboxyle als Kohlensäure abgespalten worden sind, wahrscheinlich ebenfalls zersprengt und zwar in 3 Teile. Es resultiert eine Base von der Zusammensetzung CN_2H_2, welche ein farbloses Silbersalz CN_2Ag_2 liefert und mit Cyanamid isomer ist. Die einfache Molekulargrösse dieser Base ist allerdings noch nicht gesichert. Dass wir aber trotz alledem eine Art von Kern in der Tri-Azoessigsäure anzunehmen berechtigt sind, beweist der Umstand, dass wir die Carboxylgruppen dieser Tricarbonsäure partiell und vollständig durch Erhitzen der Säure für sich als Kohlensäure abspalten können. Dieses Verhalten erinnert lebhaft an dasjenige der Polymethylencarbonsäuren. Schon bei 60° verliert Tri-Azoessigsäure neben ihrem Krystallwasser Kohlensäure. Bei 100° wird diese Abspaltung nach etwa 100stündigem Erhitzen vollständig und der zurückbleibende Körper, eine schön krystallisierende Substanz besitzt die Zusammensetzung der Tri-Azoessigsäure minus 3 Kohlensäure:

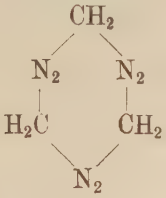
$$C_3H_3N_6\begin{Bmatrix}COOH\\COOH\\COOH\end{Bmatrix} = C_3N_6H_6 + 3\,CO_2\,.$$

Es ist auch gelungen eine Dicarbonsäure von der Zusammensetzung $C_3H_4N_6\begin{Bmatrix}COOH\\COOH\end{Bmatrix}$ durch Einwirkung von Alkalien auf Tri-Azoessigsäure zu erhalten, eine Säure, welche auf ihren Schmelzpunkt bei 170° erhitzt unter weiterem Kohlensäureverlust ebenfalls in eine carboxylfreie Verbindung $C_3N_6H_6$ übergeht, welche allerdings mit der durch unmittelbares Erhitzen von Tri-Azoessigsäure erhaltenen nicht identisch ist.

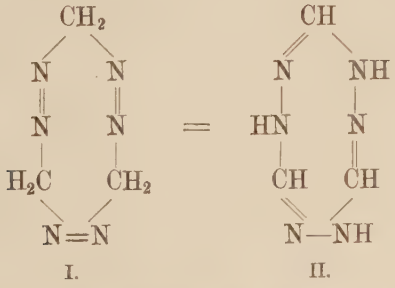
Der Körper, welcher durch Erhitzen von Tri-Azoessigsäure unter Kohlensäureabspaltung entsteht, ist aber farblos und besitzt noch schwach saure Eigenschaften. Er verbindet sich mit zwei Molekülen Silbernitrat zu einem farblosen, schwer löslichen Silberdoppelsalze, nicht aber kann in ihm unmittelbar Wasserstoff durch Silber ersetzt werden wie in der ebenso einfach zu-

sammengesetzten aus Tri-Azoessigsäure und Alkalien entstehenden Verbindung CN_2H_2, in welch letzterer aller Wasserstoff durch Silber substituiert werden kann.

Wenn die Tri-Azoessigsäure Kohlensäure abspaltet, müsste sie in eine Verbindung von der Konstitution, in ein Tri-Azotrimethylen



übergehen. Diese Verbindung enthielte noch 3 unter sich doppeltgebundene Stickstoffatome, wäre demnach wohl ebenso intensiv gefärbt, wie ihre Tricarbonsäure. Ausserdem, dass diese Substanz aber vollkommen farblos ist, hat sie auch noch Eigenschaften, welche die Bildung von Doppelsalzen mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid zulassen. Sehr wahrscheinlich wandert daher das Wasserstoffatom des Carboxyl's bei der Kohlensäureabspaltung nicht an das benachbarte Kohlenstoffatom, sondern geht zum Stickstoffdoppelatom weiter, indem er dessen doppelte Bindung auflöst, die Substanz entfärbt und zur Verbindung mit Schwermetallsalzen fähig macht



I. II.

In dieser II. Form scheint also der Kern der Tri-Azoessigsäure allein beständig zu sein.

Diese Eigenschaft, dass dem Derivat eines organischen Körpers eine andere konstituierte Verbindung zu Grunde liegt, als die für die Natur der aus dem Derivat ausgeschiedenen

Muttersubstanz postulierte Konstitution ergibt, ist schon oft beobachtet worden.

Ebenso wie das Pseudo-Isatin und das Pseudo-Indoxyl, sobald man diese Substanzen aus ihren Derivaten abscheidet, in die stabilen Formen des Isatins und Indoxyls unter Wanderung von Wasserstoff übergehen, liefert die Tri-Azoessigsäure beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung nicht den ihr zu Grunde liegenden gefärbten Kern, sondern, und zwar hier durch Wanderung des Wasserstoffs von Kohlenstoff zum Stickstoff, dessen stabiles, farbloses Isomeres.

C. Experimenteller Teil.

Darstellung von Tri-Azoessigsäure aus Diazoessigäther.

Durch zahlreiche Versuche wurde folgende Methode als die beste ermittelt.

80 gr Aetznatron werden in 120 gr Wasser in einem Literkolben aufgelöst und zu der erhitzten Masse 50 gr Diazoessigäther in kleinen Portionen unter beständigem Schütteln zufliessen gelassen.

Der Diazoessigäther wird anfangs nur sehr langsam angegriffen, dann folgt plötzlich eine stürmische Reaktion, nach deren Verlauf die Ausscheidung des gelbgefärbten Salzes beginnt, welche auf weiteren Zusatz von Diazoessigäther regelmässig vorwärts schreitet. Der Inhalt des Kolbens bildet schliesslich eine gelbgefärbte, halbfeste Masse. Man erwärmt nach dem Eintragen des Aethers noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, worauf der Geruch nach Diazoessigäther vollständig verschwunden ist. Bei dieser Reaktion findet nur ausserordentlich geringe Stickstoffentwickelung statt, gegen ihr Ende kann etwas ammoniakalisches Gas nachgewiesen werden. Nach dem Erkalten des Inhaltes füllt man den Kolben mit Alkohol und schüttelt gut durch, worauf die breiige Masse eine feinkörnige, krystallinische Struktur annimmt. Man lässt absitzen, giesst den Alkohol, in welchem das Salz vollkommen unlöslich ist, ab, füllt von neuem mit Alkohol auf, decantiert noch einmal und saugt schliesslich an der Pumpe ab. Das Salz wird mit absolutem Alkohol und schliesslich mit Aether mehrmals gewaschen und bildet nach dem Trocknen auf dem Teller ein äusserst feinkörniges, hellgelbes, wenig hykroskopisches Pulver. Aus 50 gr Diazoessigäther erhält man 55 bis 60 gr Natronsalz.

Da man einen grossen Ueberschuss an Aetznatron anwenden muss, ist die beschriebene sorgfältige Reinigung durchaus geboten,

wenn man ein Produkt erzielen will, welches sich aus Wasser umkrystallisieren lässt. Die Tri-Azoessigsäure erleidet nämlich in sehr verdünnter alkalischer Lösung schon in der Kälte äusserst rasch unter Kohlensäureabspaltung Veränderung.

Das so gewonnene Salz entfärbt sich beim Kochen in angesäuerter wässriger Lösung fast vollständig.

Zur Gewinnung der Tri-Azoessigsäure selbst suspendiert man 100 gr. Natronsalz in 400 gr. Eiswasser und gibt 100 gr. Schwefelsäure ($150_4 H_2 + 5aq$) hinzu. Es erfolgt gelinde Gasentwicklung, hauptsächlich Kohlensäure, sehr wenig Stickstoff. Man schüttelt in einem Cylinder gut durch bis diese beendet ist und lässt 12 Stunden stehen. Die abgeschiedene Säure wird abgesaugt, mit Eiswasser dreimal ausgewaschen und auf dem Teller an der Luft getrocknet. In diesem Zustande stellt sie eine goldgelbe, blättrige glänzende Masse dar, welche von Natronsalzen vollkommen befreit ist und sofort einen starken Schmelzpunkt zeigt.

Man kann auch die Gewinnung der Säure aus dem Rohnatronsalz in der Weise variieren, dass man dasselbe zunächst umkrystallisiert. Man löst das Salz in einem Kolben auf freiem Feuer in möglichst wenig kochendem Wasser, kühlt sofort mit Eis ab und trennt das ausgeschiedene Salz nach höchstens zweistündigem Stehen von der Lösung, indem man dasselbe ohne weiter auszuwaschen möglichst gut absaugt. Aus dem eiskalten Filtrat gewinnt man durch sofortigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine beträchtliche Menge reiner Tri-Azoessigsäure in den beschriebenen blättrigen Krystallen.

Lässt man aber das Filtrat etwa zehn Stunden stehen, so fällt auf Zusatz von Mineralsäuren keine Tri-Azoessigsäure mehr aus; dieselbe ist unter Kohlensäureentwicklung in die Verbindung

übergegangen.

Die Menge des ausgeschiedenen Natronsalzes ist nur dann beträchtlich, wenn man in der beschriebenen Weise beim Umkrystallisieren verfährt. Das Salz wird auf dem Teller getrocknet und kann nun ohne Veränderung zu erleiden, nochmals umkrystallisiert werden.

Zur Darstellung der Säure stellt man eine kalt gesättigte Natronsalzlösung her, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und lässt mehrere Stunden stehen. Die Säure scheidet sich hiebei in kleinen blitzenden, tieforangeroten Krystallen fast vollständig pulverförmig aus. Der Niederschlag wird mit Eiswasser mehrmals gewaschen, abgesaugt und an der Luft getrocknet. Einzig in dieser Form ergab die Säure eine konstante Zusammensetzung, welche der Formel $C_3 H_3 N_6 (COOH)_3 + 3 H_2 O$ entspricht.

Die blättrige Säure scheint dagegen mit zwei Molekülen Wasser zu krystallisieren, der Schmelzpunkt beider Produkte ist übrigens derselbe.

Nach dem Fällen und Auswaschen ist die Säure übrigens vollkommen rein, sie gibt keine Schwefelsäurereaktion, zeigt einen scharfen Schmelzpunkt und verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne Spuren zu hinterlassen.

Umkrystallisieren kann man sie aus heissem Wasser nur unter grossen Verlusten. Aus anderen Lösungsmitteln, Aceton und Alkohol scheidet sie sich als unansehnliches Pulver aus.

Man kann bei der Darstellung der Säure auch vom Kalisalz ausgehen. Da die Tri-Azoessigsäure indessen aus ihrem Kalisalz durch Mineralsäuren niemals frei von Alkali abgeschieden wird, so dass man das Produkt mehrmals aus heisser verdünnter Schwefelsäure umkrystallisieren muss, empfiehlt sich diese Methode weniger.

Aetzkali greift Diazoessigsäure in derselben wässrigen Verdünnung, welche bei der Darstellung des Natronsalzes angegeben wurde, viel schwerer an. Zur Darstellung von Tri-Azoessigsaurem Kali lässt man 50 gr Diazoessigäther zu 80 gr reinem Kali in 60 gr Wasser gelöst zufliessen. Auch hier gewinnt man, indem man im Weiteren ganz wie bei der Darstellung des Natronsalzes verfahren wird, etwas mehr Kalisalz als das Gewicht des angewandten Diazoessigäthers beträgt. Beim Umkrystallisieren zeigt sich das durch überschüssiges Alkali stark verunreinigte Rohkalisalz weniger beständig. Es ist leichter löslich als das Natronsalz, scheidet sich aber vollständiger und zwar in herrlichen, zolllangen, orangegelben Prismen aus der heissen wässrigen Lösung aus, während das Natronsalz stets als flockige, aus feinen Nädelchen bestehende Masse erhalten wird.

Tri-Azoessigsäure $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$ aus der kalt gesättigten Lösung des Natronsalzes durch Fällen erhalten, krystallisiert in kleinen, blitzenden, tief orangegelben, viereckigen anisotropen Tafeln. In kaltem Wasser ist die Säure fast unlöslich. Von kochendem Wasser wird sie unter partieller Zersetzung (Hydrazinbildung) leicht aufgenommen. Sehr leicht löslich ist sie schon in kaltem absolutem Alkohol. Von heissem Alkohol wird sie allmählich zersetzt. Sie löst sich ebenfalls in kaltem Aceton, dagegen nicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol &c. &c. Aus Eisessig kann man die Tri-Azoessigsäure unter partieller Zersetzung ebenfalls umkrystallisieren. In Folge dieser Zersetzung scheiterten die Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichts durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von Eisessig nach Raoult's Methode.

Tri-Azoessigsäure zersetzt sich bei 149°, schmilzt bei 152° und bildet bei 155° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung eine farblose Flüssigkeit. Die Säure zersetzt sich jedoch sehr langsam schon durch längeres Erhitzen auf 60° unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung. Man kann daher den Krystallwassergehalt der Substanz nicht direkt bestimmen. Auf dem Platinblech verzischt sie wie Schiesspulver unter Entwicklung von viel Blausäure.

Tri-Azoessigsäure wird in alkoholischer Lösung von Jod nicht angegriffen, färbt sich mit den Dämpfen von salpetriger Säure carminrot, Bildung von Tri-Azoxyessigsäure, färbt Fehling'sche Lösung in der Kälte grün, in der Wärme treten Reduktionserscheinungen allmählich ein.

0,3594 gr gaben mit CuO verbrannt und im Sauerstoffstrom lange geglüht 0,2983 gr CO_2 und 0,1355 gr H_2O; entsprechend 0,08139 gr C und 0,01505 gr H.

0,1728 gr mit CuO verbrannt lieferten 42,6 ccm N bei 21° und 744 mm; entspr. 0,04743 gr N bei 0° und 760 mm.

berechnet für $(CN_2HCOOH)_3 + 3H_2O$ p. C.:				gefunden p. C.:
C_6	—	72	23,07	22,64
H_{12}	—	12	3,84	4,19
N_6	—	84	26,92	27,26
O_9	—	144	46,17	46,01
M	=	132	100,00	100,00.

$C_3N_6H_3(COOH)_3 + 2H_2O$ lufttrocken, scheidet sich aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten in goldglänzenden, flimmernden Blättchen aus. Diese Substanz zeigt dieselben Eigenschaften wie die Säure mit drei Molekülen Wasser.

I. 0,2503 gr lufttrockene Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,2225 gr CO_2 — 0,0989 gr H_2O; entspr. 0,068 gr C — 0,01098 gr H.

0,1831 gr gaben mit CuO verbrannt 47,1 ccm bei 22°, Stickstoff 742 mm; entspr. 0,05205 gr N bei 0° u. 760 mm.

II. 0,1343 gr gaben mit CuO verbrannt 0,1228 gr CO_2 und 0,0605 gr H_2O; entspr. 0,03349 gr. C u. 0,006722 gr H.

III. 0,1426 gr gaben mit CuO verbrannt 20,6 ccm N bei 22° und 742 mm; entspr. 0,02277 gr N bei 0° und 760 mm.

berechnet auf $(CHN_2COOH)_3 + 2H_2O$			p. C.:	gefunden p. C.: I.	II.		III.
C_6	—	72	24,83	24,25	24,94	C	—
H_{10}	—	10	3,44	4,39	5,00	H	—
N_6	—	84	28,23	28,43	28,0	N	28,00
O_8	—	128	43,50	42,93	42,06	O	—
M	=	294	100,00	100,00	100,00		

Man kann auch in dieser Säure den Krystallwassergehalt nicht für sich bestimmen, indem die Grenze, bei welcher die Abspaltung der Kohlensäure eintritt, sich nicht festhalten lässt.

Die Säure $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$ wurde aus kaltem Alkohol durch Verdunsten im Vacuum umkrystallisiert und in Form eines feinen, gelben Krystallpulvers erhalten, welches aus winzigen, wenig regelmässigen, anisotropen Kryställchen bestand. Die Analyse bewies, dass die Substanz auch jetzt noch der Zusammensetzung $(CHN_2COON)_3 + 3H_2O$ entsprach.

0,2631 gr mit CuO verbrannt und im Sauerstoffstrom lange geglüht, gaben 0,2206 gr CO_2 und 0,0978 gr H_2O; entsprechend 0,06015 gr C und 0,0978 gr H.

0,1477 gr. gaben mit CuO verbrannt 35,8 ccm N bei 18° und 736 mm; entspr. 0,04013 gr N bei 0° und 760 mm.

berechnet für $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$ p.C.:				gefunden p. C.:	
C_6	—	72	23,07	22,86	C
H_{12}	—	12	3,84	4,13	H
N_6	—	84	26,92	27,17	N
O_9	—	144	46,17	45,84	O
M	=	312	100,00	100,00	

Salze der Tri-Azoessigsäure.

Die Salze der Tri-Azoessigsäure erhalten ebenso wie die Aether das in der freien Säure auffallend fest gebundene Krystallwasser nicht mehr.

Tri-Azoessigsaures Kali $C_3N_6H_3(COOK)_3$ wird nach der bei der Darstellung der Säure angegebenen Methode gewonnen. Es krystallisiert aus heissem Wasser bei langsamer Abkühlung in orangegelben Prismen von beliebiger Grösse. Durch schnelles Abkühlen scheidet es sich in feinen citronengelben anisotropen Nädelchen aus. Das Salz ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heissem; durch kochendes Wasser wird es in reinem Zustand nicht verändert, ebensowenig durch Erhitzen auf 300°. Es ist unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform &c.

I. 0,4795 gr gaben mit chroms. Blei verbrannt 0,3368 gr CO_2 und 0,0484 gr H_2O; entspr. 0,09191 gr C u. 0,005377 gr H.
0,1198 gr gaben mit CuO verbrannt 23,6 ccm N bei 9,5° und 738 mm; entspr. 0,0275 gr N bei 0° und 760 mm.
0,1048 gr gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0,0721 gr K_2SO_4; entspr. 0,03232 gr K.

II. 0,2662 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,1946 gr CO_2 und 0,0313 gr H_2O; entspr. 0,05307 gr C u. 0,003477 gr H.
0,1300 gr gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0,0900 gr K_2SO_4; entspr. 0,0403$_4$ gr K.

berechnet für $C_3N_6H_3(COOK)_3$ p. C.:				gefunden p. C.:		
				I.		II.
C_6	—	72	19,37	19,14	C	19,93
H_3	—	3	0,806	1,12	H	1,30
N_6	—	84	22,58	22,95	N	—
K_3	—	117	31,45	30,84	K	31,08
O_6	—	96	25,80	25,95	O	—
M	=	372	100,00	100,00		

Tri-Azoessigsaures Natron $C_3N_6H_3(COONa)_3$ wird nach der bei der Darstellung der Säure angegebenen Methode erhalten. Krystallisiert in feinen, hellgelben anisotropen Nadelbüscheln, welche in trockenem Zustande eine verfilzte unansehnliche Masse bilden. Das Salz ist in Wasser beträchtlich

schwerer löslich als das Kalisalz. Wird durch Kochen mit Wasser ebenfalls nicht verändert, unlöslich in Alkohol, Aether &c.

I. 0,2873 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,2326 gr CO_2 und 0,0269 gr H_2O; entspr. 0,06345 gr C u. 0,002988 gr H.
0,2699 gr gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0,1752 gr Na_2SO_4; entspr. 0,05675 gr Na.

II. 0,3895 gr gaben mit chromsaur. Blei verbrannt 0,2998 gr CO_2 und 0,0473 gr H_2O; entspr. 0,08177 gr C u. 0,005255 gr H.
0,2393 gr gaben mit H_2SO_4 eingedampft 0,1517 gr Na_2SO_4; entspr. 0,04915 gr Na.

berechnet für $CN_2H(COONa)_3$ p. C.:				gefunden p. C.;		
				I.		II.
C_6	—	72	22,22	22,085	C	21,06
H_3	—	3	0,92	1,04	H	1,35
N_6	—	84	—	—		—
Na_3	—	69	21,29	21,08	Na	20,53
O_6	—	96	—	—		—
M	=	324				

Tri-Azoessigsaures Ammon $C_3N_6H_3(COONH_4)_3$ wurde durch Eindampfen der freien Säure mit Ammoniak im Vacuum erhalten. Krystallisiert aus Wasser wie das Kalisalz in orangegelben langen Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmilzt bei 222°.

0,1371 gr gaben mit CuO verbrannt, 51,6 ccm N bei 25° und 739 mm, entspr. 0,0559 gr N bei 0° und 760 mm.

berechnet für $CN_2H(COONH_4)_3$ p. C.:			gefunden p. C.:
N	= 14	40,77	40,78

Tri-Azoessigsaures Silber $C_3N_6H_3(COOAg)_3$ scheidet sich aus der wässrigen Lösung der Alkalisalze als hellgelber, beim Trocknen nur wenig nachdunkelnder Niederschlag aus. Es besteht aus winzigen Kryställchen, welche das Licht mit gelber Farbe durchfallen lassen. Das Salz ist in Wasser unlöslich. Im trockenen Zustande verpufft es ziemlich heftig. Als der Körper feucht länger aufbewahrt und dann getrocknet wurde, explodierte er im Reagensrohr rasch erhitzt mit hellrotem Licht.

0,3030 gr bei 70° getrocknet und mit Bleichromat gemischt verbrannt gaben 0,1270 gr CO_2 und 0,0222 gr H_2O; entspr. 0,03488 gr C und 0,00247 gr H.

0,2084 gr gaben mit CuO verbrannt, 25,7 ccm N bei 6° und 733 mm; entspr. 0,03018 gr N bei 0° und 770 mm.

berechnet für $(CHN_2COOAg)_3$ p. C.:			gefunden p. C.:
C_6	— 72	12,39	11,52
H_3	— 3	0,86	0,81
N_6	— 84	14,48	14,48.

Tri-Azoessigsaures Kupfer fällt auf Zusatz von Kupferacetat zu der wässrigen Lösung der Alkalisalze als tief dunkelgrüner, wenig löslicher Niederschlag aus.

Das Mangansalz und das Bleisalz wurden ebenso, ersteres als bräunlicher, letzteres als hellgelber Niederschlag erhalten. Das Wismutsalz ist gelbgrün gefärbt. Das hellgelbe, feinpulverige Baryumsalz ist ebenfalls in Wasser ganz unlöslich.

Aether der Tri-Azoessigsäure.

Die Aether der Tri-Azoessigsäure teilen mit den Diazoessigäthern, mit denen sie polymer sind, die Eigenschaft, dass sie gegenüber den freien Säuren ungemeine Beständigkeit besitzen, und, wenn auch nur sehr schwer mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Durch kochendes Wasser werden dieselben nicht angegriffen. Sie destillieren, namentlich bei Ausschluss des Sauerstoffs der Luft partiell unzersetzt. Beim Kochen mit Säuren zerfallen sie nach der Gleichung:

$$C_3H_3N_6(COOR)_3 + 6\,H_2O = 3 \begin{vmatrix} COOR \\ COOH \end{vmatrix} + 3\,NaH_4$$

in Oxaläther (respect. Oxalsäure und Alkohol) und das betreffende Hydrazinsalz. Beim Behandeln mit Alkalien regenerieren sie die Alkalisalze, aus welchen die Tri-Azoessigsäure auf Zusatz von Mineralsäuren ausfällt, bei energischer Einwirkung des Alkalis wird der Aether natürlich analog der freien Säure unter Kohlensäureabspaltung zersetzt.

Die Aether reagieren neutral, werden durch Säuren viel schwieriger angegriffen wie Tri-Azoessigsäure selbst und geben mit salpetriger Säure Carminfärbung.

Die Aether entstehen durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Silbersalz der Säure bei Gegenwart von Benzol oder durch unmittelbare Einwirkung des Jodalkyls. Die Ausbeute ist gering,

da namentlich ein Ueberschuss von Jodalkyl ausserordentlich schädlich wirkt. In letzterem Falle entstehen nicht krystallisierbare, syrupförmige Körper, welche nach Trimethylamin riechen und vielleicht Additionsprodukte von Jodäthyl an Tri-Azoessigsäureäther repräsentieren.

Das Kalisalz wird von Jodäthyl bei 100° im zugeschmolzenen Rohr nicht angegriffen.

Man digeriert am zweckmässigsten das Silbersalz wiederholt mit Jodäthyl oder einem Gemisch von Jodäthyl und Benzol auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr gelb färbt, kocht mit Aether aus und verdampft das Filtrat im Luftstrom in der Kälte. Der Rückstand wird abgesaugt und aus heissem Aether oder Wasser umkrystallisiert.

Tri-Azoessigsäureäthyläther $C_3H_3N_6(COOC_2H_5)_3$ krystallisiert aus Aether in grossen derben, morgenroten Prismen von ausgezeichneter Schönheit, dieselben gehören nach einer gütigen Mitteilung des Herrn Professor Oebbeke dem monoklinen System an.

Leicht löslich in heissem Aether, schwer löslich in kaltem; leicht löslich in kaltem Alkohol, weniger löslich in kaltem Wasser. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird durch kochendes Wasser nicht verändert. Schmilzt unter siedendem Wasser, löst sich dann und krystallisiert nach dem Erkalten in kleinen glänzenden Prismen aus. Schmilzt bei 110° völlig unzersetzt. Lässt sich im Schmelzröhrchen von einer Stelle zur andern jagen, destilliert aber bei gewöhnlichem Luftdruck gegen 270° unter starker Zersetzung; infolge dessen gaben die Molekulargewichtsbestimmungen nach Viktor Meyers Methode im Diphenylamin- oder Schwefelbade in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt, keine Resultate. Die Molekulargewichtsbestimmungen durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung ergaben indessen mit Sicherheit, dass die Substanz das dreifache Molekül des gewöhnlichen Diazoessigäthers $CHN_2COOC_2H_5$ besitzt. Letztere Versuche wurden mit gütiger Erlaubnis des Herrn Professor E. Wiedemann im hiesigen physikalischen Institute ausgeführt.

E sei der Erstarrungspunkt der Lösung (Tri-Azoessigsäureäthyläther in Benzol),

C die beobachtete Depression,

A die für 1 gr Substanz und 100 gr Benzol berechnete Depression,
M das daraus berechnete Molekulargewicht,

$M = \frac{T}{A}$, wobei T die „molekulare Depression" des Benzols = 49 ist.

Der Erstarrungspunkt des Benzols wurde dreimal 5,81° gefunden.

Angewandt wurde 0,406 gr Tri-Azoessigsäureäthyläther in 18,55 gr Benzol.

Gefunden

E	C	A	M
5,60	0,21	0,1477	332
5,60	0,21	0,1477	332
5,60	0,21	0,1477	332
5,60	0,21	0,1477	332

berechnet für $(CN_2HCOOC_2H_5)_3$ M = 342.

0,2003 gr haben mit CuO verbrannt 0,3074 gr CO_2 und 0,0989 gr H_2O; entspr. 0,08382 gr C und 0,01098 gr H.

0,0975 gr mit CuO verbrannt lieferten 21,7 ccm N bei 21° und 742 mm; entspr. 0,02418 gr N bei 0° u. 760 mm.

berechnet für $(CN_2HCOOC_2H_5)_3$ p. C.:			gefunden p. C.:
C_{12}	— 144	42,10	41,84
H_{18}	— 18	5,26	5,49
N_6	— 85	24,56	24,80
O_6	— 96	28,08	27,87
M	= 342	100,00	100,00

Oxalsaurer Kalk $\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\!\!>\!Ca + H_2O$ erhalten durch Kochen des Aethers mit verdünnter Salzsäure und Fällen mit Chlorcalcium.

0,1855 gr gaben stark geglüht 0,0711 gr CaO; entsprechen 0,05082 gr Ca.

berechnet für $\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\!\!>\!Ca + H_2O$ p. C.:		gefunden p. C.:
C = 40	27,39	27,39

Schwefelsaures Hydrazin $N_2H_4 - SO_4H_2$ durch Zersetzen des Aethers mit Schwefelsäure erhalten.

0,0863 gr gaben mit $BaCl_2$ gefällt, 0,1537 gr $BaSO_4$; entspr. 0,02113 gr S.

berechnet für $NH_2 - NH_2 - SO_4H_2$ p. C.:		gefunden p. C.:
S = 32	24,615	24,47

Bei der Zersetzung des Aethers mittelst Säuren in dem Apparat, wie ihn Curtius[1]) zur Bestimmung des Stickstoffs in Diazoverbindungen auf nassem Wege beschrieben hat, wurden neben der Bildung von Oxalsäure und Hydrazin sehr geringe Mengen von Kohlensäure beobachtet; dieselben stammen offenbar daher, dass durch Einwirkung der Mineralsäuren ein Teil des Aethers eher verseift wird, als die Hydrazinbildung beginnt.

Tri-Azoessigsäure-Methyläther $(CHN_2 COOCH_3)_3$ bildet sich erst durch längere Einwirkung von Jodmethyl auf tri-azoessigsaures Silber. Sehr schwer löslich in Aether und schlecht daraus krystallisierend. Scheidet sich aus Wasser in kleinen, kurzen, derben, ziegelroten, anisotropen Prismen aus. Ist in Wasser viel leichter löslich als der Aethyläther, schmilzt bei 167 bis 168° unzersetzt, sublimiert im Schmelzröhrchen von einer Stelle zur anderen, wie Aethyläther, zersetzt sich aber beim Destillieren ebenfalls.

0,1306 gr gaben mit CuO verbrannt 0,1715 gr. CO_2 und 0,0520 gr H_2O; entspr. 0,0468 gr C und 0,00577 gr H.

0,0514 gr mit CuO verbrannt gaben 12,5 ccm N bei 15° und 730 mm; entspr. 0,01421 gr N bei 0° und 760 mm.

berechnet für $(CN_2 HCOOCH_3)_3$		p. C.:		gefunden p. C.:
C_9	—	108	36	35,83 C
H_{12}	—	12	4	4,42 H
N_6	—	84	28	27,65 N
O_6	—	96	32	32,10 O
M	=	300	100	100,00

Tri-Azoessigsäure-Isopropyläther erstarrt nur sehr schwierig krystallinisch zu kleinen Nadelbüscheln. Ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig.

Tri-Azoacetamid $(CHN_2 CONH_2)_3$ kann durch Einwirkung von Ammoniak auf Tri-Azoessigäther in der Kälte, oder durch Erhitzen von gewöhnlichem Diazoessigäther mit concentriertem wässrigem Ammoniak gewonnen werden.

a) Darstellung aus Tri-Azoessigäther.

Tri-Azoessigäther wird in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Ammoniak versetzt. Es scheidet sich sofort unter Hellfärbung der vorher dunkelgefärbten Lösung Tri-Azoacetamid als hellgelbes Krystallpulver ab. Leitet man Ammoniakgas in eine kalt gesättigte wässrige Lösung des Aethers bei 0°, so

scheidet sich ebenfalls Tri-Azoacetamid als hellgelbes Pulver ab, während sich die überstehende Flüssigkeit tief rot färbt.

Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser aus. Es gibt kein Lösungsmittel, aus welchem man Tri-Azoacetamid umkrystallisieren könnte.

b) Darstellung aus Diazoessigäther.

Alkoholisches Ammoniak wirkt merkwürdigerweise auf Diazoessigäther selbst im zugeschmolzenen Rohr bei 100° nur äusserst langsam ein. Nach achtstündigem Erhitzen konnte der grösste Theil des Aethers dem Röhreninhalt durch Ausschütteln mit Aether unverändert wieder entzogen werden. Kleine Mengen einer braunen schmierigen Substanz hatten sich an den Wandungen des Rohres abgelagert.

Erhitzt man dagegen Diazoessigäther mit zwei Volumen concentriertestem wässrigen Ammoniak solange am Wasserbade bis das Oel vollkommen gelöst ist, so scheidet sich nach dem Erkalten Tri-Azoacetamid in schönen blättrigen Krystallen aus. Die Ausbeute ist gering und lässt sich durch fortgesetztes Erhitzen nur wenig steigern, da die Tri-Azoessigsäure wie ich später zeigen werde, durch Ammoniak unter Kohlensäureabspaltung zersetzt wird.

Lässt man Diazoessigäther mit zehn Volumen concentriertestem wässrigen Ammoniak längere Zeit bei Winterkälte liegen, so scheiden sich kleine Mengen einer mit Tri-Azoacetamid isomeren Substanz aus, das sogenannte Pseudo-Diazoacetamid [1]). Lässt man aber die Röhren bei gewöhnlicher Temperatur liegen, so bilden sich an Stelle des Pseudo-Diazoacetamid nicht unbeträchtliche Mengen von Tri-Azoacetamid aus. In beiden Fällen ist die Hauptmenge des Diazoessigäthers in gewöhnliches Diazoacetamid übergegangen, welches in Lösung bleibt und daraus durch Verdunsten gewonnen wird.

Tri-Azoacetamid $(CHN_2CONH_2)_3$ polymer mit Diazoacetamid, isomer mit Pseudo-Diazoacetamid, ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Es krystallisiert in goldglänzenden, anisotropen Blättchen, welche bei 300° noch nicht schmelzen. (Diazoacetamid schmilzt bei 114°, Pseudo-Diazoacetamid explodiert bei 132°.) Beim Erwärmen mit Alkalien entwickelt es Ammoniak und geht in das Kalisalz der Tri-Azoessigsäure über, aus welchem die Säure isoliert und mit der auf anderem Wege

identificiert wurde. Gibt mit Salpetersäure die Carminfärbung aller Tri-Azoderivate.

0,0599 gr. gaben mit CuO verbrannt und lang im Sauerstoffstrom geglüht 0,0620 gr CO_2 und 0,019 gr H_2O; entspr. 0,0169 gr C und 0,002111 gr H.

0,0480 gr gaben mit CuO verbrannt 20,9 ccm N bei 15,5° und 745 mm; entspr. 0,002393 gr N bei 0° und 760 mm.

berechnet für $(CHN_2CONH_2)_3$ p. C.:				gefunden p. C:
C_6	—	72	28,23	28,23 C
H_9	—	9	3,53	3,52 H
N_9	—	126	49,4	49,86 N
O_3	—	48	18,84	18,39 O
M	=	255	100,00	100,00

Verhalten der Tri-Azoessigsäure beim Erhitzen.

Erhitzt man Tri-Azoessigsäure im Schmelzröhrchen, so ergibt sich, gleichgültig ob man schneller oder langsamer erhitzt, stets dieselbe Schmelztemperatur. Als die Substanz, welche zwei Moleküle Krystallwasser enthielt, mehrere Tage im Acetonbad einer Temperatur von 60° ausgesetzt wurde, zeigte sich, dass dieselbe sehr bald mehr an Gewicht verlor, als dem Verlust von zwei Molekülen Wasser entsprechen konnte; es konnte leicht nachgewiesen werden, dass CO_2 fortging.

Versuch. 0,5678 gr Tri-Azoessigsäure von der Zusammensetzung $(CHN_2COOH)_3 + 2H_2O$ wurden sechzig Stunden im Acetonbad erhitzt, wobei in je 10 Stunden das Gewicht der Säure um $2^1/_2$—3 mmgr abnahm. Die Substanz blieb pulverförmig und trocken, die goldgelbe Farbe ging aber sehr bald in gelblich weiss über. Als der Körper hierauf bei 100° weiter erhitzt wurde, erlitt er noch während weiterer 60 Stunden starke Abnahme; die Substanz schmolz schliesslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Herausnehmen aus dem Thermostaten jedesmal zu einer strahlig krystallinen Masse erstarrte. Nach dem Eintritt des Schmelzens wurde das Gewicht sehr bald constant. Der Verlust betrug 0,3185 gr = 56,1%. Berechnet man, dass $(CHN_2COOH)_3 + 2H_2O$ ausser den zwei Molekülen Krystallwasser noch drei Moleküle Kohlensäure verlieren kann, so entspricht dies einem Verlust von 57,15%. Der

zurückbleibenden Substanz musste also die Zusammensetzung von Tri-Azoessigsäure minus ($2\,H_2O + 3\,CO_2$) zukommen.

Der zurückbleibende Körper besitzt in der That diese Zusammensetzung, er ist vollkommen einheitlicher Natur. Der schön krystallisierende Rückstand, welcher sich aus Wasser im Vacuum umkrystallisieren lässt, wurde analysiert.

I. 0,1296 gr gaben beim Verbrennen mit CuO 0,1353 gr CO_2 und 0,0610 gr H_2O; entspr. 0,0369 gr C und 0,00677 gr H. 0,1163 gr mit CuO verbrannt gaben 68,4 ccm N bei 16° und 740 mm; entspr. 0,07761 gr N bei 0° und 760 mm.

II. 0,1711 gr ebenso behandelt gaben 101,6 ccm bei 15° u. 732 mm; entspr. 0,1145 gr N bei 0° und 760 mm.

III. 0,087 gr (von einer anderen Darstellung) gaben mit CuO verbrannt 51,4 ccm N bei 17° und 731 mm.

berechnet für $(C(NH_2)_3$ p. C.:				gefunden p. C.:		
				I.	II.	III.
C_3	—	36	28,57	28,47	—	—
H_6	—	6	4,76	5,23	—	—
N_6	—	84	66,67	66,73	66,91	65,88
M	=	126	100,00	100,43		

Diese Substanz CN_2H_2 ist demnach isomer mit Cyanamid, aber gänzlich von diesem Körper verschieden. Sie schmilzt bei 65° und kann bis auf 180° erhitzt werden ohne Veränderung zu erleiden. Cyanamid schmilzt bei 40° und geht über seinen Schmelzpunkt erhitzt, unter heftiger Reaktion in das polymere Dicyanamid über. Cyanamid ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, während die erhaltene Substanz in Aether vollkommen unlöslich ist. Cyanamid bildet ein hochgelbgefärbtes Silbersalz CN_2Ag_2, aus der vorstehenden Verbindung aber fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber ein weisses Doppelsalz der Base mit Silbernitrat $3\,CN_2H_2 + 2\,AgNO_3$ aus.

Der Körper ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und besteht aus anisotropen langen Nadeln. Er reagiert auf blaues Lakmuspapier schwach sauer, färbt Fehlingslösung grün, eine Färbung die durch Kochen nicht verändert wird und gibt beim Kochen mit Natronlauge kein ammoniakalisches Gas aus.

Das Molekulargewicht dieses Körpers konnte direkt nach Raoults Methode in wässriger Lösung ermittelt werden und

ergab, dass ihm das 3fache der Zusammensetzung CH_2N_2, also die der Tri-Azoessigsäure zukommt.

Angewandt 0,325 gr Substanz in 15,0 gr Wasser.
Erstarrungspunkt des Wassers 0,50°.
E Erstarrungspunkt der Lösung.
C Die beobachtete Depression.
A Die für 1 gr und 100 gr H_2O berechnete Depression.
M Das daraus berechnete Molekulargewicht.

$$A = \frac{C.\ L}{P.\ 100}.$$

L gr Lösungsmittel
P gr Substanz.

E	C	A	M
0,15	0,35	0,1615	118
0,15	0,35	0,1615	118
0,15	0,35	0,1615	118

Die Zusammensetzung des Doppelsalzes, welches mit Silbernitrat gebildet wird, beweist ebenfalls zur Genüge diese Molekulargrösse.

Die Verbindung $(CN_2H_2)_3 + 2\,NO_3Ag$ fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässrigen Lösung des Körpers als weisser Niederschlag aus. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich. Es ist selbst beim Kochen mit Wasser beständig, unempfindlich gegen das Licht und sehr leicht in Salpetersäure löslich. Im feuchten Zustande im Reagensrohr erhitzt, verpufft es mit glänzender rosagefärbter Flamme, getrocknet dagegen verzischt es heftig ohne Feuererscheinung. Hierbei wird sehr viel Blausäure entwickelt.

0,2123 gr hinterlassen beim starken Glühen 0,0975 gr Silber.

0,1420 gr mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,0401 gr CO_2 und 0,0215 gr H_2O; entspr. 0,010935 gr C und 0,002388 gr H.

0,0969 gr mit CuO verbrannt lieferten 21,3 ccm N bei 18° und 736 mm; entspr. 0,02381 gr N bei 0° und 760 mm.

berechnet für $(CN_2H_2)_3 + 2\,NO_3Ag$			p. C.:	gefunden	p. C.:
Ag_2	—	216	46,35	45,92	Ag
C_3	—	36	7,72	7,70	C
H_6	—	6	1,28	1,58	H
N_8	—	112	24,04	24,57	N
O_6	—	96	20,61	20,23	O
M	=	466	100,00	100,00	

Die Zersetzung der Säure bei anhaltendem Erhitzen auf 100° vollzieht sich also nach der Gleichung:

$$(CN_2HCOOH)_3 = 3\,CO_2 + C_3N_6H_6.$$

Einwirkung von Alkalien auf Tri-Azoessigsäure.

Während Tri-Azoessigsäure durch Einwirkung von Wasser und von Säuren in Kohlensäure, Ameisensäure und Hydrazin zerfällt, erleidet die Verbindung durch Alkalien eine ganz ähnliche Zersetzung wie beim Erhitzen für sich. Es werden die Carboxylgruppen der Säure nach und nach als Kohlensäure abgespalten und ein Körper gebildet, dessen einfachste Zusammensetzung ebenfalls der Formel CN_2H_2 entspricht, welcher aber weder mit dem vorhinbeschriebenen noch mit Cyanamid identisch ist.

Erhitzt man das Kalisalz der Tri-Azoessigsäure bei der Darstellung aus Diazoessigäther noch längere Zeit nach dem Eintragen des Aethers in der überschüssigen, sehr concentrierten Lauge, so wird die hochgelbe Masse allmählich vollkommen entfärbt und beim Ansäuern des in Wasser gelösten Produktes fällt weder Tri-Azoessigsäure noch überhaupt eine schwerlösliche Verbindung mehr aus. Die Tri-Azoessigsäure wird bei dieser Operation schliesslich vollständig in Kohlensäure und die Verbindung $(CN_2H_2)x$ gespalten. Es gelang in einem Falle diese Zersetzung auch so zu leiten, dass nur eine der drei Carboxylgruppen der Tri-Azoessigsäure verloren ging, also eine Dicarbonsäure des Ringes $(CN_2H_2)_3$ erhalten blieb.

30 gr Rohkalisalz wurden mit 130 gr Kalilauge (1 : 1) gekocht bis völlige Lösung eintrat. Durch Alkohol wurde jetzt ein öliges, kaum noch gelbgefärbtes Kalisalz ausgefällt; dasselbe wurde mehrmals mit Alkohol gewaschen, mit Schwefelsäure genau neutralisiert. Ströme von Kohlensäure gingen fort und reichliche Mengen einer weissen Substanz wurden ausgefällt, welche aber noch durch Kaliumsulfat verunreinigt war. Diese neue Substanz löst sich leicht in verdünnten Säuren wie verdünnten Alkalien auf. Sie kann durch vorsichtigen abwechselnden Zusatz von Base und Säure gelöst und wieder ausgefällt werden. Die Analyse ergab annähernd die Formel $C_5H_6A_6O_4$,

was der Zusammensetzung der Tri-Azoessigsäure minus 1 Kohlensäure entspricht $C_3 H_4 N_6 \begin{matrix} COCH \\ COOH \end{matrix}$

0,1849 gr gaben mit CuO verbrannt 0,1826 gr CO_2 und 0,0654 gr H_2O; entspr. 0,04979 gr C_6 und 0,007266 gr H.

0,1892 gr gaben mit CuO verbrannt 70,0 ccm N bei 24° und 743 mm entspr. 0,0767 gr N bei 0° und 760 mm.

berechnet auf $C_5 H_6 N_6 O_4$ p. C.:			gefunden p. C.:
C_5	60	28,03	26,74 C
H_6	6	2,80	3,96 H
N_6	84	39,25	40,53 N
O_4	64	29,92	28,77 O
M =	214	100,00	100,00

Diese Dicarbonsäure ist farblos und schwer löslich in heissem Wasser. Beim Umkrystallisieren aus kochendem Wasser geht der grösste Teil unter Kohlensäureentwicklung in eine Verbindung über, die beim Erkalten nicht mehr ausfällt. Der unzersetzt ausfallende Teil, welcher zur Analyse benutzt wurde, bildete ein lockeres mikrokrystallinisches Pulver, welches bei 170° unter Kohlensäureentwicklung schmilzt und sauer reagiert. Kocht man Säure mit Fehlingslösung, so wird die letztere nicht verändert. beim Erhitzen mit Alkalilauge wird kein Ammoniak entwickelt. Sie verhält sich beim Erhitzen für sich gerade wie die Tri-Azoessigsäure. Sie verlor bei längerem Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt ihre beiden Carboxyle in Form von CO_2 und der geschmolzene Rückstand erstarrte nun wieder krystallinisch in einen in Wasser leicht löslichen Körper, welcher aber nicht bei 65° sondern bei 145° schmilzt. Er krystallisiert aus Wasser in sehr schönen anisotropen Rosetten. Im Uebrigen ist diese Substanz der aus Tri-Azoessigsäure durch Erhitzen erhaltenen in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich. Sie ergibt bei der Analyse die Zusammensetzung $CN_2 H_2$ und gibt ebenfalls ein Silberdoppelsalz von der Zusammensetzung $(CN_2 H_2)_3 + 2 NO_3 Ag$, welches auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässrigen Lösung als weisser, unlöslicher Niederschlag ausfällt.

0,1785 gr hinterliessen beim starken Glühen 0,0823 gr Silber.

berechnet für $(CN_2 H_2)_3 + 2 NO_3 Ag$ p. C.:			gefunden p. C.:
Ag =	108	46,35.	46,11.

Letztere Substanzen sind also wahrscheinlich isomer, nicht polymer, nicht aber identisch, denn ihre Schmelzpunkte differieren um 80°.

Ganz verdünnte Alkalien wirken ebenfalls auf Tri-Azoessigsäure beim Stehen in wässriger Lösung schon in der Kälte unter Abspaltung sämtlicher Carboxylgruppen ein. Löst man das Natronsalz in Wasser und setzt verdünnte Lauge zu, so fällt beim Ansäuern nach kurzer Zeit keine Tri-Azoessigsäure mehr aus, es entweicht Kohlensäure und wenn man durch die deutlich saure Lösung einen Dampfstrom leitet, geht ein stark alkalisch reagierender Körper über, welcher in seinem Geruch an ein Gemisch von Blausäure und Cyangas erinnert. Dampft man das wässrige Destillat dieser Base mit Salzsäure ein, so hinterbleibt nur Chlorammonium, während Cyan und wahrscheinlich auch Blausäure entweicht. Versetzt man dagegen das Destillat mit Silbernitrat oder mit Quecksilberchlorid, so fallen schwerlösliche Verbindungen der Base nieder. Die Silberverbindung ist ein einfaches Salz, dessen einfachste Zusammensetzung der Formel CN_2Ag_2 entspricht, das Quecksilbersalz hat die Zusammensetzung $(CN_2H_2)_3 + HgCl_2$. Die Silberverbindung ist mit Cyanamidsilber isomer, aber nicht identisch, da sie farblos ist. Die freie Base selbst zu isolieren, ist noch nicht gelungen.

Silbersalz $(CN_2Ag_2)x$

0,3539 gr mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,0595 gr CO_2 und 0,0062 gr H_2O; entspr. 0,01623 gr C u. 0,0007 gr H.

0,2646 gr gaben nach Carius 0,2954 gr AgCl; entsprechend 0,2223 gr Silber.

berechnet für $C\begin{smallmatrix}NAg\\NAg\end{smallmatrix}$		p. C.:	gefunden p. C.:
Ag_2	= 216	84,38	84,06 Ag
C	= 12	4,68	4,59 C.

Die Silberverbindung enthält also keinen Wasserstoff mehr.

Quecksilbersalz $(CN_2H_2)_3 + HgCl_2$.

0,1082 gr gaben 0,0766 gr AgCl; entspr. 0,0189 gr Cl

berechnet für $(CN_2H_2)_3 + HgCl_2$		p. C.:	gefunden p. C.:
Cl	= 35,5	17,676	17,52.

0,1883 gr gaben mit CuO verbrannt 36,4 ccm N bei 24° und 744 mm; entspr. 0,040297 gr N bei 0° und 760 mm.

berechnet für $(CN_2H_2)_3 + HgCl_2$		p. C.:	gefunden p. C.:
N	= 14	21,21	21,40.

In demselben Sinne, wie Alkalien auf Tri-Azoessigsäure einwirken, wirkt auch concentriertes Ammoniak auf das aus gewöhnlichem Diazoessigäther entstehende Tri-Azoacetamid unter Kohlensäureabspaltung zersetzend ein. Erhitzt man Diazoessigäther längere Zeit (16 Stunden) mit 2 Volumen concentriertem wässrigen Ammoniak, so erstarrt der dunkelgefärbte Inhalt des Rohres neben wenig Tri-Azoacetamid zu einer gallertartigen Masse, welche in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist und durch Alkohol als farbloses Pulver ausgefällt werden kann. Diese Substanz geht mit Wasserdämpfen unter Verbreitung des vorhin beschriebenen Geruches nach Cyangas und Blausäure als stark alkalisch reagierende Base über. Dieselbe ist offenbar mit der zuletzt beschriebenen identisch, denn das Destillat gab ebenfalls ein weisses, schwerlösliches Silbersalz von der Zusammensetzung CN_2Ag_2.

0,2205 gr gaben mit CuO verbrannt 0,2465 gr AgCl; entsprechend 0,18544 gr Ag

berechnet für $(CN_2Ag_2)x$ Mol. 256 p. C.:			gefunden p. C.:
Ag	= 108	84,38	84,10.

Aus den zuletzt beschriebenen Untersuchungen geht hervor, dass aus Tri-Azoessigsäure unter Abspaltung von Kohlensäure sicher zwei, wahrscheinlich aber drei verschiedene Körper von der Zusammensetzung $(CN_2H_2)x$ erhalten werden können, welche sämtlich mit Cyanamid nicht identisch sind.

Man wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Tri-Azoessigsäure daher die Base selbst rein gewinnen können.

Tri-Azoessigsäure und salpetrige Säure.

Die Verbindungen der Tri-Azoessigsäure färben sich oft schon beim Stehen an der Luft in wässriger Lösung sehr schön rosa. Alle Derivate dieser Säure, wie auch das Pseudo-Diazoacetamid und seine Verbindungen werden prachtvoll carminrot gefärbt, wenn man einen Tropfen rauchender Salpetersäure in die Lösungen bringt oder die Dämpfe derselben auf die festen Körper einwirken lässt. Leitet man die Dämpfe, welche sich durch Einwirkung von arseniger Säure auf Salpetersäure entwickeln über trockene Tri-Azoessigsäure, so verwandelt sich dieselbe sehr schnell in eine prachtvoll carminrot gefärbte Säure um.

Leitet man die Gase in die mit Eis gekühlte Lösung von Tri-Azoessigsaurem Natron, so fällt dieselbe Säure in glänzend carminroten Blättchen aus. Dieselben verändern sich nicht beim Liegen an der Luft, lösen sich mit orangegelber Farbe in Alkalien und fallen auf sofortigen Zusatz von Säuren aus dieser Lösung wieder carminrot aus. Lässt man die alkalische Lösung aber nur kurze Zeit stehen, so wird durch Säuren keine carminrote Substanz mehr ausgeschieden.

Diese Säure verpufft im Schmelzrohr gegen 140°. Im Reagensrohr erhitzt zersetzt sie sich unter Bildung eines tief carminroten Dampfes, welcher sich an den Wänden in festen Krystallfäden niederschlägt. Die Natur dieser Verbindungen ist noch nicht bekannt, wahrscheinlich ist sie als Tri-Azoxyessigsäure $C_3 H_3 N_6 O_3 (COOH)_3$ aufzufassen.

Vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium des Herrn Professor Fischer ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle erlaubt, Herrn Privatdocenten Dr. Th. Curtius, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstanden ist, für seinen Beistand, den er mir durch Rat und That reichlich angedeihen liess, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.